

## 三宅島 $\text{SO}_2$ ガス除去装置への海水利用

中浦 久雄 占部 武生 辰市 祐久  
樋口 雅人 及川 智\* (\*現水道局)

### 要 旨

三宅島のクリーンハウスには、NaOH 溶液を用いて大気中の  $\text{SO}_2$  ガスを浄化する装置が設置されている。この NaOH 溶液の代わりに、海水を利用できないかということについて実験を行い、以下の知見を得た。

- ① 海水の pH は  $\text{SO}_2$  ガスの吸収により低下するが、pH6.5 までは安定して処理可能であり、その時の脱硫効率は冬期で 98%以上、夏期で 95%程度であった。
- ②  $\text{SO}_2$  濃度が高くなると処理できる時間が短くなり、 $\text{SO}_2$  濃度と安定して処理できる時間との関係は、ほぼ反比例していた。
- ③ 海水に NaOH を添加すると、処理時間は約 2 倍長くなった。また、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスによる脱硫効率への影響はみられなかつた。

キーワード：三宅島、海水、火山ガス、二酸化硫黄、脱硫装置

## Experiment of $\text{SO}_2$ gas removal using sea water for Miyake Island

Hisao Nakaura, Takeo Urabe, Sukehisa Tatsuichi

Masato Higuchi, Tomo Oikawa

\*The Bureau of Waterworks

### Summary

The device removing  $\text{SO}_2$  gas on atmospheric using NaOH solution is set up in each clean house in Miyake Island. Experiment was undertaken using sea water instead of NaOH solution, and the following findings were obtained.

- ① Though pH of seawater was decreased by absorbing  $\text{SO}_2$  gas, it was possible to remove  $\text{SO}_2$  gas to value of pH6.5 with stability, and desulfurization efficiency was 98% or more at winter mode and about 95% in summer mode.
- ② The treatable time was shortened when concentration of  $\text{SO}_2$  rose, and the relation between concentration of  $\text{SO}_2$  and the time treatable with stability was almost in inverse proportion.
- ③ When NaOH(25%) of 0.03% was added to seawater, the processing time became the twice. Moreover, there was no influence of  $\text{H}_2\text{S}$  gas on the desulfurization efficiency.

Key word: Miyake Island, seawater, volcanic gas, sulfur dioxide, desulfurization device

## 1 はじめに

三宅島の火山活動は平成12年6月に始まり、その後、噴火に伴う火砕流が発生したことなどから、全島民による島外への避難が続いている。最近の火山活動はゆっくりと低下しており、火山ガスの放出量も減少傾向にあるものの、いまだ二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )濃度の高い状況が続き、環境基準も全観測地点で超えている<sup>1)</sup>。

一方、帰島が可能となった場合の道路や港湾施設、電気や水道などのライフラインの復旧も行われている。復旧作業などに従事する作業員等の宿舎であるクリーンハウスには、苛性ソーダ(NaOH)溶液を用いて $\text{SO}_2$ ガスを浄化して室内に送る装置が設けられている<sup>2)</sup>。この装置は薬剤の補充や管理上の難しさの問題が指摘されていることなどから、NaOH溶液の代わりに海水を中和剤として使用できないかということについて実証実験を行った。

## 2 海水による脱硫

$\text{SO}_2$ ガスを除去する脱硫装置は、公害防止設備の中でも歴史が古く、昭和40年代から主に燃焼排ガスに用いられている。平成12年度末の設置基数は全国で1,993基で、処理能力別では発電施設が約50%、処理方法別では湿式のアルカリ吸収法が80%を占めている<sup>3)</sup>。

海水を用いた排煙脱硫については、わが国では1978年に始めて設置されている。一般的に、海水のpHは表面水で8.0~8.3、中・深層水で7.8程度である<sup>4)</sup>。海水が弱アルカリ性であることや、豊富にある海水を利用するという特質を生かして、世界中では発電所などで50基以上稼動しているといわれている<sup>5)</sup>。

排煙脱硫装置に海水を用いることの利点は、薬品を使わないこと、設備構造がシンプルで建設コストが安いこと、閉塞が起こりにくいので安定運転ができることなどである。脱硫効率については、処理ガス量が190万  $\text{m}^3/\text{H}$  の発電所の排ガスで95%以上との報告がある<sup>6)</sup>。

いずれにしても、これらは質の悪い重油等の燃料を燃焼させた排ガスの処理であり、施設規模も大きく、また処理する $\text{SO}_2$ 濃度も数百から千ppm以上である。

本実験のように大気環境中の低濃度レベルの脱硫について、海水を利用したという報告はされていない。

## 3 実験方法

### (1) 実験装置

三宅島に設置されている脱硫装置は、入口側 $\text{SO}_2$ 濃度が1ppm以上のときにNaOH溶液を用いた洗浄装置を稼動させ、1ppm以下にした後、さらに活性炭フィルターで0.1ppm以下にするように設計されている。今回の実験では、NaOH溶液を用いた洗浄装置と同タイプのものに海水を使用した。実験装置を図1に示す。

洗浄装置は、多孔板の間にプラスチックの充填剤を入れたもので、上部から海水を噴霧して下部から導入した空気と接触させるものである。この装置は三宅島に設置されている30人用のクリーンハウスと同規模のもので、主な仕様は以下のとおりである。

- ・処理方式：湿式多孔板方式
- ・処理風量：1,000  $\text{m}^3/\text{min}$
- ・送風機：1,000  $\text{m}^3/\text{min} \times 2.5\text{kPa} \times 3.7\text{kw}$
- ・循環ポンプ：22  $\text{l}/\text{min}$
- ・タンク容量：290  $\text{l}$

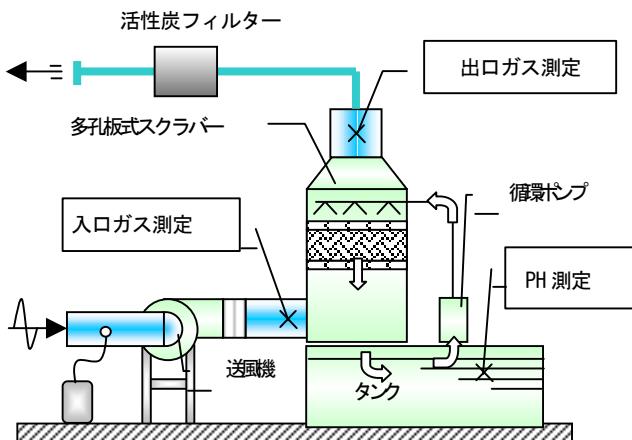


図1 実験装置

### (2) 実験方法

海水は八丈島付近で採取したもので、実験室の約2  $\text{m}^3$ の貯留用水槽に保存し、1週間以内に使用するようにした。

装置入口側において所定の濃度になるように $\text{SO}_2$ ガスをポンベより供給し、装置の入口側、出口側で $\text{SO}_2$ 濃度等を測定し除去効率を求めるとともに、循環水のpHの経時変化を測定した。なお、出口ガスは $\text{SO}_2$ 除去用活性炭で処理した後外部に放出した。

実験は、冬と夏の温度条件で行ったが、実験時期が11月のため、冬モードの実験では実験室を外気開放にした状態で行い、夏モードの実験では空調機を暖房にして室温を上昇させて行った。タンク内の海水は、事前に電気式ヒーターにより所定の温度まで昇温した。

SO<sub>2</sub>濃度の測定は、入口側の高濃度については非分散赤外線吸収法で、出口側の低濃度については紫外線蛍光法でそれぞれ連続測定を行い、H<sub>2</sub>S 濃度については検知管で測定を行った。

### (3) 実験内容

#### ア 海水に関する実験

自然放置した海水の性状変化を確認するために、ポリタンクの蓋部分に穴をあけ、その上にビニールシートをかぶせた状態で、海水を1ヶ月間外気に放置し、pHと溶存成分の変化を調べた。また、海水を貯留した際の雑菌の繁殖状況を確認するために、海水を20℃あるいは33℃の恒温室に大気開放した状態でそれぞれ1ヶ月、3週間放置し、7日毎に菌の繁殖状況を調べた。海洋細菌の分離法として寒天培養基平板法、培地はORI培地を用いた。

#### イ 脱硫性能に関する実験

##### ① SO<sub>2</sub>濃度を変化させた場合の脱硫性能

三宅島のこれまでのSO<sub>2</sub>ガスの観測濃度<sup>7)8)</sup>を参考にして、SO<sub>2</sub>濃度10ppm、5 ppm、2 ppmの条件下で外気温別に脱硫性能及びpHの経時変化を測定した。

##### ② 海水にNaOHを添加した場合の脱硫性能

急激なガス濃度上昇時を想定し、SO<sub>2</sub>濃度20ppm、10ppmにおいて、循環海水に既存設備で使用しているNaOH溶液を添加した場合の影響を測定した。

##### ③ 硫化水素(H<sub>2</sub>S)ガスを混合した場合の脱硫性能

三宅島ではSO<sub>2</sub>ガスと同時にH<sub>2</sub>Sガスも発生しているため、H<sub>2</sub>Sガスの脱硫性能への影響について調べた。

#### ウ 海水の実験装置への影響に関する実験

現在、三宅島に設置されている脱硫装置はSO<sub>2</sub>ガスが1 ppm以上になると運転するように自動制御されている。断続運転することによる海水の実験装置への影響を調べるために、冬モードにて1時間海水を循環させた後4日間稼働をストップさせた。4日後に装置への塩分の付着状況などについて調べるとともに、装置を再稼働させて脱硫性能を測定した。

## 4 結果及び考察

### (1) 海水に関する実験

海水を自然放置した時の水質の変化を表1に示す。実験に使用した海水は八丈島付近で採取したもので、pHは8.14、アルカリ度は113mg/lであった。1ヶ月の放置でわずかにpHの低下がみられたが、8以上の値を保っていたことから、スクラバー除去効率に与える影響は少ないものと思われる。また、目視では藻などの発生は見られなかった。

雑菌の繁殖状況については図2に示すとおり、海水を20℃、33℃の温度でそれぞれ1ヶ月、3週間放置しても、雑菌の増加傾向は見られなかった。海水を貯留槽に1ヶ月程度保存しても雑菌の影響はないものと考えられる。

### (2) 脱硫性能に関する実験

#### ア SO<sub>2</sub>濃度を変化させた場合の脱硫性能

海水のpHは図3に示すとおり、SO<sub>2</sub>ガスの吸収により低下している。その時の脱硫効率は、pH 6近辺までは一定して高い効率を維持しているが、その後、徐々に下がりはじめ pH 5近辺から急激に低下している。SO<sub>2</sub>濃度2 ppm、5 ppm、10 ppmのいずれでも、濃度に依存せず同様な傾向を示しているが、冬モードに比べて夏モードの方が全体的に脱硫効率が低くなっている。

経過時間との関係については図4に示すとおり、一定時間は高い脱硫効率を維持しているが、ある時間を過ぎると急激に脱硫効率が低下した。pHが6.5までの脱硫効率は、冬モードで98%以上、夏モードで95%程度が得られるため、この時間を安定して処理可能な時間とすると、図5に示すとおり入口SO<sub>2</sub>濃度とほぼ反比例の関係にあった。海水を交換する目安については、安全性を考慮してタンク内の海水をpH6.5以上に保持するように制御することが適当であると考えられる。

各濃度とも夏モードに比べ冬モードの方が経過時間が長くなった。その理由としては、温度が高いことにより空気量が増加したことと、圧損の減少が考えられた。そこで、夏、冬モードの処理風量を測定したところ、冬モードに比べ夏モードの方が処理風量が約8%増加していることが認められた。

また夏モードにおいて、pHが低下するにしたがい、脱硫効率に乱れが認められた。これは、海水の循環に際しての蒸発潜熱による水温の低下が原因と考えられた。装置上部のスクラバーから戻った海水は、タンクの中層

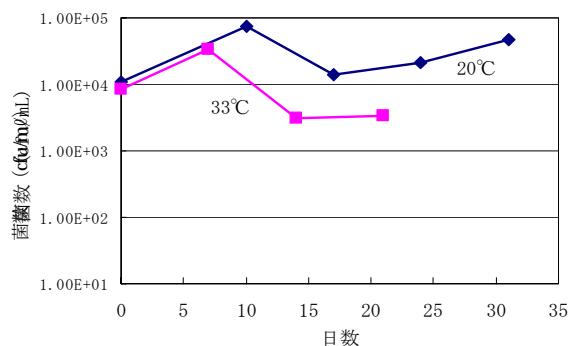
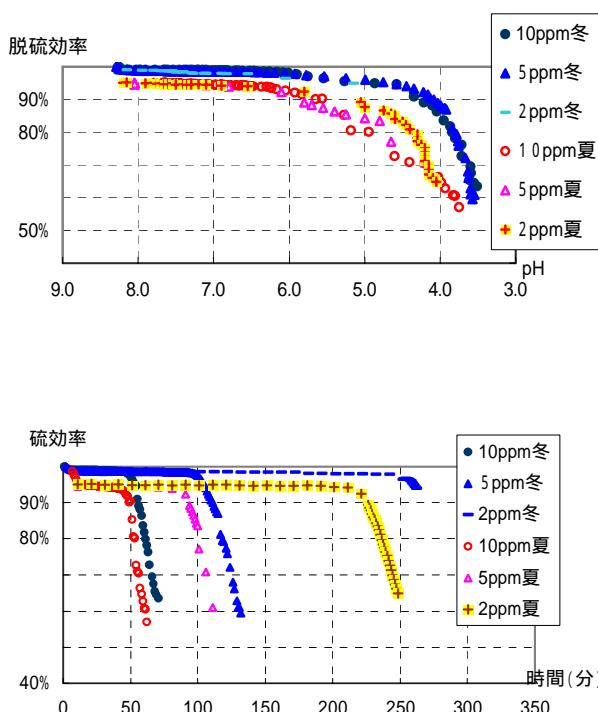


図2 海水中菌数の経時変化



に入り込む。この低温化した海水がタンク下層に留まり、タンク内での攪拌が行われていないため、タンク上部に設置してある pH 計が正しい値を計測していなかったと考えられた。そこで、実験ではタンク内を適宜、攪拌するようにした。

装置を設計する場合は、タンク内の排水の循環口や pH 計の位置に十分配慮することが必要である。

図3, 4において、pH および経過時間とも直線的に低下せず、安定して平衡を保っている。この安定している理由は、次に示すような海水の特性によるものであると考えられる。海水の  $\text{SO}_2$  ガスの吸収と亜硫酸イオンの酸化は式(1)～式(3)に従って起こり、その結果水素イオン ( $\text{H}^+$ ) が生じ、pH が低下する。 $\text{H}^+$ 濃度が高くなると、すなわち pH が低くなると、 $\text{SO}_2$ の吸収は起こらなくなる。しかし、海水中には炭酸水素イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) や炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) のアルカリ成分があるので、式(1)、(2)で生じた  $\text{H}^+$ は式(4)、(5)により中和され、pH の低下が押さえられる。このように海水中には  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  が存在しているので、それらの緩衝能により  $\text{SO}_2$  ガスを吸収しても pH が直線的に低下しないと考えられる。

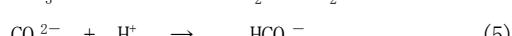
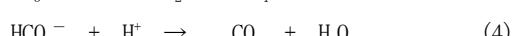
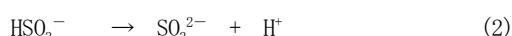


表1 海水を32日間放置したときの水質の変化

項目	単位	1日目	10日目	18日目	24日目	32日目
海水温度	°C	21	21	21	21	23
pH	—	8.14	8.14	8.09	8.05	7.96
電気伝導度	mS/m	5,100	5,100	5,100	5,200	5,200
アルカリ度 (pH4.8 酸消費量)	mg/l $\text{CaCO}_3$	113	111	115	115	115
全硬度	mg/l $\text{CaCO}_3$	6,200	5,800	5,800	6,700	6,200
カルシウム硬度	mg/l $\text{CaCO}_3$	880	700	800	870	1,100
マグネシウム硬度	mg/l $\text{CaCO}_3$	5,400	5,100	5,000	5,800	5,000
塩化物イオン	mg/l	18,000	20,000	20,000	22,000	21,000
硫酸イオン	mg/l	2,600	2,500	2,500	2,500	2,500

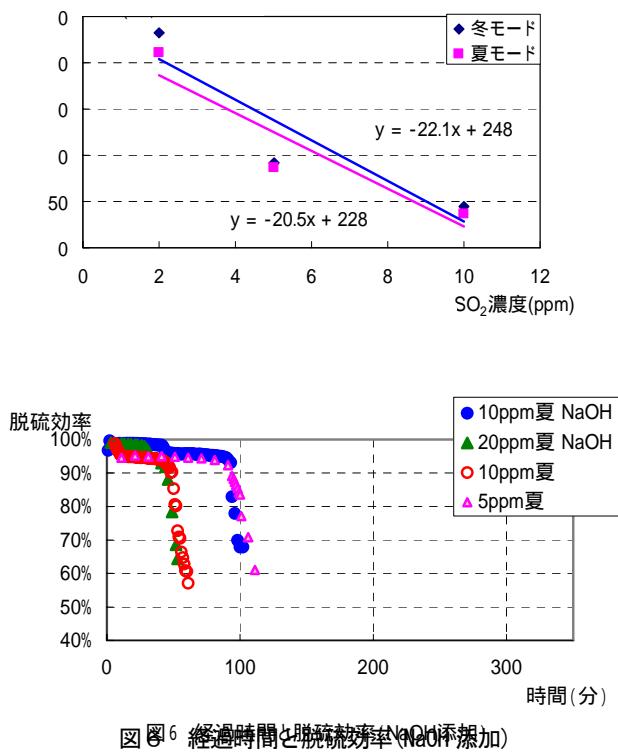


図6 経過時間と脱硫効率(NaOH添加)

#### イ 海水にNaOHを添加した場合の脱硫性能

海水にNaOHを添加していくとpH10付近で白い微細な沈殿が生じ始め、さらにpHを上げていくとpHはほとんど変化せず白沈が増加した。このため、沈殿ができる境界まで添加することとして、NaOH(25%)溶液をスクラバーリ循環タンク(2900)に対し、86ml加えて実験を行った。

図6に示すとおり経過時間は、SO<sub>2</sub>濃度10ppmでは、海水のみの場合に比べて約2倍の時間になった。NaOHを添加することにより持続時間を長く保つことが可能であることが確認できた。しかし、NaOHの添加により圧損が増加し、処理風量が7%程度低下した。このため、急激なガス濃度上昇時等に対して、海水にNaOHを添加することは有効な対策であるが、圧損等への影響が少なくなるようpH10以下で行うことが望ましい。

pHを10程度にした後のろ過(5C)残さについて、X線回折分析を行ったところ、Mg(OH)<sub>2</sub>、NaCl、CaCO<sub>3</sub>が検出された。また、X線マイクロアナライザーで面分析を行ったところ、図7に示す結果が得られた。NaClはろ過の際、残った海水中のNaClが結晶化したもので、沈殿物の主成分はMg(OH)<sub>2</sub>で少量のCaCO<sub>3</sub>を含むものと考えられた。

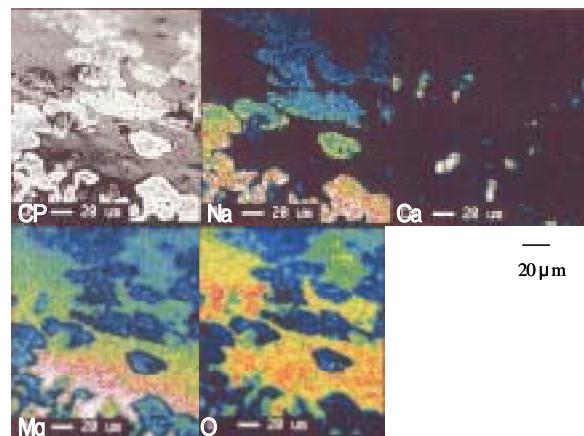
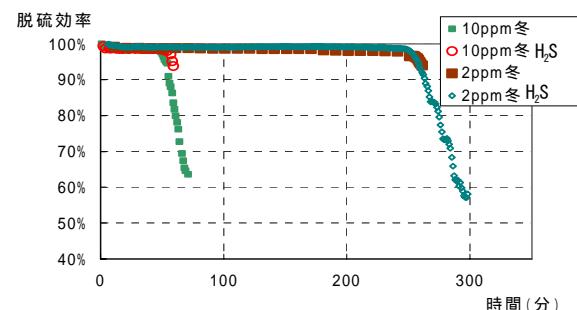


図7 海水をNaOHで約pH10にした時のろ過残さの面分析像



これはNaOHの添加によりOH<sup>-</sup>が増加し、pH10付近でMg(OH)<sub>2</sub>の沈殿が生じ、OH<sup>-</sup>の増加とともにHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の減少、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の増加が起こりCaCO<sub>3</sub>が沈殿したものと思われる。

#### ウ H<sub>2</sub>Sガスを混合した場合の脱硫性能

SO<sub>2</sub> 10ppm、H<sub>2</sub>S 1ppmの場合と、SO<sub>2</sub> 2ppm、H<sub>2</sub>S 0.2ppmの場合で冬モードでの実験を行った。測定結果を図8に示す。

SO<sub>2</sub>濃度2ppm、10ppmにおいてH<sub>2</sub>Sを混合しても、脱硫効率や脱硫時間に変化はなく、SO<sub>2</sub>の除去性能への影響はほとんどないことが確認できた。H<sub>2</sub>S濃度の海水による除去効率は、装置入口1ppmのとき出口0.8ppm、装置入口0.2ppmのとき出口0.18ppmと10~20%であった。

#### (3) 海水の実験装置への影響に関する実験

点検口等の乾いた部分に少量の凝固物が確認されたが、多孔板の目詰まり等は確認されず、冬モードSO<sub>2</sub>濃度10ppmの場合でも、再稼働後の除去効率の低下は認められなかった。

なお、凝固物のX線回折分析を行ったところNaClが

検出された。また、X線マイクロアライザーで反射電子像観察及び面分析を行った。面分析から、NaCl の他に CaSO<sub>4</sub> と思われるものも観察された。

### 5 三宅島における SO<sub>2</sub>濃度の解析と海水の交換回数

海水を使用した脱硫装置を設計する場合は、海水の供給

方法と海水を交換する頻度が問題となる。

このため、本実験で使用した実験装置の場合、海水の交換回数がどの程度になるかを、実験結果と三宅島の SO<sub>2</sub> 濃度測定結果を用いて地点別に試算した。試算の前提条件は、次のとおりである。

表2 海水交換回数

項目 場所	年 間			最大継続時間		
	時間比率* (%)	平均濃度 (ppm)	年間海水 交換回数	最大継続 時間(時)	平均濃度 (ppm)	最大継続時 間内の海水 交換回数
空港	13.92	3.02	524	62	2.37	21
阿古	1.88	1.70	40	14	1.41	3
支庁	0.56	1.80	13	26	1.78	7
温泉	7.10	2.29	203	19	3.04	8
アカコッカ館	0.84	1.92	20	11	2.46	4
老人福祉館	2.54	1.77	56	24	1.67	6
消防器具置場	14.87	2.47	457	45	3.48	22
公民館	0.60	1.46	11	3	1.47	1
生コン工場	4.43	1.74	96	20	1.48	4
村役場	5.20	3.29	213	24	4.26	15

注1) 平成12年11月15日～14年8月31日までの集計結果

注2) \* 測定データのある時間数当たりの1 ppm 以上の時間の割合

① 装置は、実装置と同様に1 ppm 以上の濃度の時に稼働するものとする。

② 装置出口の SO<sub>2</sub>濃度は、入口濃度に関わりなく、pH6.5までの安定処理時間の時は現行設計条件を満足するものとする。

三宅島の SO<sub>2</sub>濃度測定結果から、1 ppm 以上の出現時間比率と1 ppm 以上の最大継続時間及びその時の平均濃度について地点別に調べた。この値と実験結果から求めた SO<sub>2</sub>濃度と安定処理時間の関係から、地点別の年間海水交換回数と最大継続時間内の海水交換回数を求めた。

表2から、公民館のような低濃度地域は平均的な年間の海水の交換回数は1ヶ月に1回程度でよいが、空港のような高濃度地域では海水の交換頻度が多いため、海水貯留槽の容量を大きくする対策だけでなく、海水を海から直接自動供給する方式などについて検討することも必

要である。

### 6 まとめ

海水を用いたガス洗浄装置は、SO<sub>2</sub>濃度が10 ppm という高濃度条件下でも現行設計条件(出口 SO<sub>2</sub>濃度 1 ppm 以下)を十分満足でき、海水の貯留量等に留意すれば NaOH 溶液の代替は可能であると考えられる。実験から得られた主な知見は次の通りである。

- 海水の pH (8.1) は SO<sub>2</sub>の吸収により低下するが、6.5になるまでは安定して処理でき、その時の脱硫効率は冬季で98%以上、夏季で95%程度であった。
- SO<sub>2</sub>ガス濃度が高くなると処理可能時間は短くなるが、SO<sub>2</sub>濃度と処理時間はほぼ反比例の関係であった。
- 海水に NaOH(25%) 溶液を0.03%添加することにより処理可能時間は約2倍程度長くなった。

④  $\text{SO}_2$ ガスの1/10程度の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを混入させても除去性能の低下は認められなかった。

⑤ 断続運転により4日間装置を停止したが、脱硫性能に影響なかった。

なお、本研究は、新菱冷熱工業㈱との共同研究により行ったものである。

### 参考文献

- 1) 三宅島火山ガスに関する検討会報告書, 東京都 平成15年3月
- 2) 上野広行, 中津山憲: 三宅島における火山性有害ガス対策, 臭気の研究, 32(6), pp. 343-347 (2001)
- 3) 大気環境に係る固定発生源状況調査報告書, 平成13年度, 環境省
- 4) 及川克夫: 海水脱硫って何に?, 産業と環境, 4, pp. 74-77, (2001)
- 5) 堀部純男: 海洋科学基礎講座 海水の化学, 東海大学出版会, pp. 64, (1972)
- 6) 張本崇良: MORETANA 海水法排煙脱硫装置, 産業機械, 7, pp. 34-36, (2000)
- 7) 東京都災害対策本部: 東京都災害対策本部の対応等について, 三宅島の雄山噴火に伴う高濃度ガス連続自動測定結果について
- 8) 早福正孝ら: 三宅島雄山の噴火による火山ガス汚染, 東京都環境科学研究所年報, pp. 33-49, (2001)